

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-219396

(43)Date of publication of application : 06.08.2002

(51)Int.Cl.

B05C 11/00
 B01D 35/02
 B01D 35/30
 B01D 39/20
 B01D 63/08
 B05C 5/02
 B05D 1/26
 B05D 3/00
 G02B 5/20

(21)Application number : 2001-315685

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 12.10.2001

(72)Inventor : TSUJII MASAYA
 HASHIMOTO KAZUYUKI
 KAWATAKE HIROSHI
 TOMIMATSU SHINJI
 KOBAYASHI YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 2000311888

Priority date : 12.10.2000

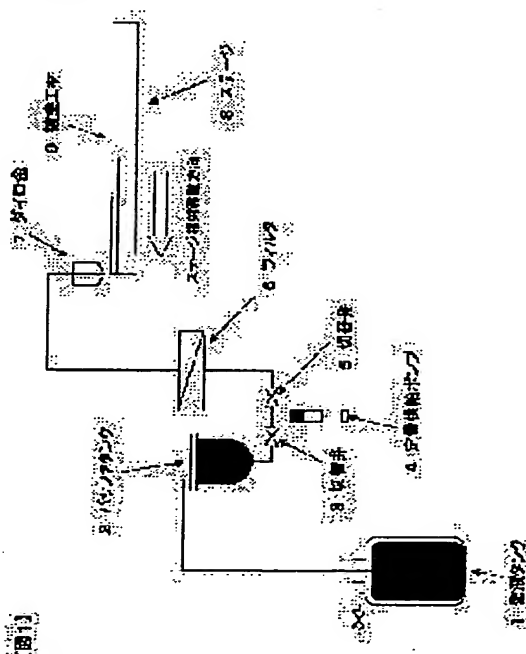
Priority country : JP

(54) COATING APPARATUS, COATING METHOD, COLOR FILTER OR COLOR LIQUID
 CRYSTAL DISPLAY DEVICE MANUFACTURED USING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sheet coating apparatus and method having good foreign matter trapping capacity of a polymer gel, particle floc or the like in a coating solution and the dispersing/crushing effect of a polymer gel, pigment floc or a mixture of them, having no foreign matter coating defect caused by the coating solution and minimizing the residual air in a filter device to obtain a high grade coating film having high film thickness uniformity, to provide a method for manufacturing a color filter using the sheet coating method and apparatus, and to provide a color liquid crystal display device using the color filter.

SOLUTION: The coating apparatus for supplying the coating solution in a non-steady manner is equipped with a filter where the Young's modulus of a filter medium of the filter is 200 MPa or more, and the pore size of the filter is 0.05 μm –100 μm .



[図1]

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3747833

[Date of registration] 09.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-219396
(P2002-219396A)

(43) 公開日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 5 C 11/00		B 0 5 C 11/00	2 H 0 4 8
B 0 1 D 35/02		B 0 1 D 35/30	4 D 0 0 6
35/30		39/20	A 4 D 0 1 9
39/20		63/08	4 D 0 6 4
63/08		B 0 5 C 5/02	4 D 0 7 5

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-315685(P2001-315685)
(22) 出願日 平成13年10月12日(2001. 10. 12)
(31) 優先権主張番号 特願2000-311888(P2000-311888)
(32) 優先日 平成12年10月12日(2000. 10. 12)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 辻井 正也
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内
(72) 発明者 橋本 和幸
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内
(72) 発明者 川竹 洋
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内

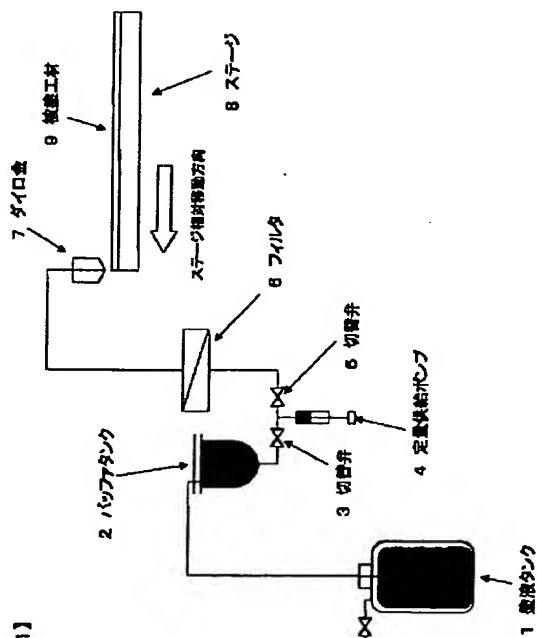
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗工装置、塗工方法およびこれらを用いて製造されたカラーフィルタ、またはカラー液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】塗液中のポリマーゲル・粒子凝集物等の異物捕捉性能が良好で、ポリマーゲル・顔料凝集物およびそれらの混合体の分散／破碎効果を有し、塗液起因の異物塗布欠点がなく、また、濾過装置内部の残存エアーを極小化して膜厚均一性の高い高品位の塗膜が得られる枚葉塗工装置、枚葉塗工方法を提供する。また、かかる枚葉塗工方法および装置を用いたカラーフィルタの製造方法とそのカラーフィルタを用いたカラー液晶表示装置を提供する。

【解決手段】塗液を非定常的に供給する塗工装置において、フィルタを具備するとともに、該フィルタの濾材のヤング率が200MPa以上であり、かつ、該フィルタの孔径が0.05μm以上100μm以下であることを特徴とする塗工装置。



【図1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】塗液を非定常的に供給する塗工装置において、フィルタを具備するとともに、前記フィルタの濾材のヤング率が200MPa以上であり、かつ、前記フィルタの孔径が0.05μm以上100μm以下であることを特徴とする塗工装置。

【請求項2】塗液を間欠的に供給する枚葉塗工装置において、吐出ノズル部より上流側にフィルタを具備するとともに、前記フィルタの濾材のヤング率が200MPa以上であり、かつ、前記フィルタの孔径が0.05μm以上100μm以下であることを特徴とする枚葉塗工装置。

【請求項3】前記フィルタの濾材が焼結金属であることを特徴とする請求項1または2に記載の塗工装置。

【請求項4】フィルタを使用する濾過装置において、流路が、流入口からフィルタに向かって滑らかに拡大した形状、および／または、フィルタから流出口に向かって滑らかに縮小した形状を有し、かつその拡大および／または縮小の割合が式(1)および／または(2)を満たす濾過装置を備えたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の塗工装置。

$$0.025 \leq h_{IN} / (d_{FLT} - d_{IN}) \leq 1 \quad (1)$$

$$0.1 \leq h_{OUT} / (d_{FLT} - d_{OUT}) \leq 1 \quad (2)$$

d_{IN} : 流入口径 [mm]

d_{OUT} : 流出口径 [mm]

d_{FLT} : フィルタで実際に濾過に使用される径 [mm]

h_{IN} : 流入口からフィルタまでの距離 [mm]

h_{OUT} : 流出口からフィルタまでの距離 [mm]

【請求項5】前記フィルタの下流側に開口率60%以上のスクリーンを隣接して配置するものである請求項4に記載の塗工装置。

【請求項6】前記フィルタの上流側に開口率60%以上のスクリーンを隣接して配置するものである請求項4または5に記載の塗工装置。

【請求項7】前記フィルタの周囲にデッドスペースを実質上形成しない環状シール材を接して配置するものである請求項4～6のいずれかに記載の塗工装置。

【請求項8】粘度が100,000mPa・s以下である塗液を請求項1～7のいずれかに記載の塗工装置を用いて塗布することを特徴とする枚葉塗工方法。

【請求項9】前記塗液がスラリーであることを特徴とする請求項8に記載の枚葉塗工方法。

【請求項10】前記スラリーが顔料分散液であることを特徴とする請求項9に記載の枚葉塗工方法。

【請求項11】100g/s・m²以上の濾過速度で濾過を行うことを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の枚葉塗工方法。

【請求項12】前記濾過装置の下流側に圧力計と弁をこの順で設置し、前記弁を閉じて送液して前記濾過装置の内圧を上昇させ、前記圧力計による検知圧力が設定値に

達した時点で前記弁を急激に解放することにより、前記濾過装置内部の残存エアを吐出させることを特徴とする請求項4～7に記載の枚葉塗工方法。

【請求項13】請求項8～12のいずれかに記載の塗布方法を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項14】請求項13に記載の製造方法により製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項15】請求項14に記載のカラーフィルタを用いたことを特徴とするカラー液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被濾過液体の供給が非定常である工程を有する装置または方法、特に、枚葉塗工装置および枚葉塗工方法に関し、さらに詳しくは精密塗工用の枚葉塗工において塗液の濾過を良好とした枚葉塗工装置および枚葉塗工方法に関するものである。加えて、液晶ディスプレイ用のカラーフィルタを作成するために基板上に塗膜を形成する場合のほか、液体状の塗液を枚葉方式で供給される被塗工材の表面に間欠的に塗工を行う場合において、塗液起因の異物欠点がなく塗工する場合に好適な枚葉塗工装置、枚葉塗工方法およびこれを用いて製造する表示デバイス用カラーフィルタ、カラー表示デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、光学フィルタ用のプラスチック基板や、液晶ディスプレイ用のガラス基板、カラーフィルタ用のガラス基板などのように、塗工方向の長さが2mにも満たないような比較的小さな基板に様々な塗料を薄く、しかも均一に塗布することが強く要請されている。工業的にこのような基板に塗膜を形成するためには、被塗工材を1枚ずつコータに供給し、塗料を供給・塗布し、乾燥などの次工程に搬送する枚葉塗工方式を採用することになる。

【0003】従来、枚葉塗工方法としては、スピンコータ、ロールコータ、バーコータ、ダイコータ等、および、これらを組み合わせた方法が広く用いられている。

【0004】スピンコーティング法は、半導体ウエハのフォトレジスト塗布に広く用いられている方法であり、回転する基板の表面中央に塗液を滴下することにより塗膜を形成するものである。カラーフィルタ用途では例えば特開昭63-107769号公報に開示されている。スピンコーティング法により得られる塗膜は、例えば特開平6-348023号公報や特開平7-261378号公報に開示されているように、塗液のレオロジー特性をニュートニアン化することにより、基板の全範囲にわたって膜厚をかなり精度良く均一化できるが、塗液が非ニュートニアンであったり粘度が高い場合は、回転中央部に膜厚の厚い部分が生じ、膜厚均一性が低下する。加えて、所定の膜厚を得るための塗液の使用量が著しく多

く、経済面での欠点を持っている。

【0005】ロールコーティング法は、ゴムロールを介して塗液を基板に転写する方法であり、長尺の被塗工材、ロール状の巻き取られた被塗工材への塗工を行うことができる。しかし、塗液がバンからアプリケーションロール、基板へ順次送られる関係上、塗液が空気に曝される時間が長く、塗液の吸湿による変質が起こりやすいのみならず、異物の混入も発生しやすい。

【0006】バーコーティング法は、ロッドに細いワイヤを巻いたバーを用いて基板にペーストを塗布する方法であり、特開平2-258081号公報などに開示されている。この方法では、ロッドに巻かれたワイヤが基板に直接接するため、ペーストが非ニュートニアンであったり粘度が高い場合は、レベリング性が悪く、ワイヤの跡が残るといった欠点を持っている。

【0007】塗液によっては前記コートでも十分であるが、近年に至って、ダイコータを用いることが提案されている。そして、ダイコータをカラーフィルタの製造に応用する提案が特開平5-11105号公報、特開平5-142407号公報、特開平6-339656号公報、特開平8-229482号公報、特開平8-229497号公報などにおいてなされている。

【0008】ダイコータは、従来から厚膜塗工や、高粘度塗料を連続塗布する用途に広く採用されており、ダイコータを用いて被塗工材に塗膜を形成する場合には、米国特許第4230793号明細書、米国特許第4696885号明細書、米国特許第2761791号明細書に見られるようにカーテンフロー法、押し出し法、ビード法などの塗工方法が知られる。通常、ダイコータの口金に設けられたスリットから塗料を吐出して、口金と一定の間隔を保って相対的に走行する被塗工材との間に塗料ビードと呼ばれる塗料溜りを形成し、この状態で被塗工材の走行に伴って塗料を引き出して塗膜を形成する。そして、塗膜形成により消費される塗料と同量の塗料をスリットから供給することにより塗膜を連続的に形成するビード法を採用すれば、形成された塗膜は膜厚の均一性をかなり高精度に達成できる。また、塗料の無駄が殆どなく、さらにまた、スリットから吐出されるまで塗料送液経路が密閉されているので、塗料の変質、異物の混入を防止でき、得られる塗膜の品質を高く維持できる。

【0009】しかしながら、特開平8-229482号公報、特開平8-229497号公報に詳細に記載されているように、ダイコータを用いる方法は均一な塗膜を得ることが非常に困難であり、均一膜厚の塗膜を得ようとすると塗工装置も複雑化する。したがって、上記ロールコート、バーコート、ダイコータなどの簡便な直線塗布方法とスピンコータを組み合わせることで均一な塗膜を得る枚葉塗工方法が特開平8-332436号公報などで提案されている。

【0010】例えば、カラー液晶表示装置用カラーフィ

ルタにこれらの枚葉塗工方法を適用する場合、塗膜に突起異物欠点が存在すると、対向基板とカラーフィルタ基板が接触して導通しコモンショートと呼ばれる現象が発生、輝点や輝線、黒点や黒線といった表示不良が発生する。このような事態を回避するためには、カラーフィルタ基板上にコモンショートを発生させる突起異物欠点が存在しないことが求められる。塗膜形成工程で塗液起因の突起異物欠点を抑制するため、通常次のような対策が施される。すなわち、被塗工材を装置内に供給して、塗液を間欠的に供給・塗布し、乾燥などの次工程に被塗工材を搬送するという一連の枚葉塗工工程において、例えば特開平8-229497号公報中に図示されているように、塗液を被塗工材に間欠的に供給・塗布する経路中で、塗液中に含まれる異物、すなわち、塗液の製造工程から混入する環境異物、また、塗液がポリマー溶液またはポリマー前駆体溶液である場合は、ポリマーゲルやモノマー残渣不溶物などの異物、塗液がスラリーである場合は粒子の凝集物などやバインダー樹脂（ポリマーまたはポリマー前駆体、感光性バインダーを用いる場合はその前駆体等）起因の異物を濾過して除去することが一般的に行われている。

【0011】通常、これら濾過に用いられるフィルタとしては、ポリプロピレン・ポリエチレン・四フッ化エチレン等の樹脂濾材などを用い、これらを不織布状に加工してディスク形状としたもの、または不織布をブリーツ状に加工または巻き物状に加工してカプセル内に納めたもの、また、メンブレンフィルタとして、同様にディスク状、ブリーツ状、巻き物状としたものなどが挙げられる。特に、フッ素系樹脂の不織布フィルタおよびメンブレンフィルタは耐溶剤性が良好であるため好適に用いられている。一般的に、塗液に粒子を含まないポリマー溶液またはポリマー前駆体溶液の場合は0.05~3 μ mの精密な濾過精度を持つメンブレンフィルタ、塗液中に粒子を含む場合は塗布欠点となる粗大粒子のみを除く目的で、得たい目標粒子径に応じて濾過精度を最適化した不織布フィルタが用いられる。例えば、カラーフィルタ用顔料分散カラーペーストで、0.1 μ m以下の顔料粒子径を目標とするスラリー塗液を2 μ mの膜厚で塗布する場合については、2 μ m以上の粗大粒子を除去するのが理想的で、孔径2 μ mの不織布フィルタを用いれば粗大粒子除去の目的は達成されと考えられる。

【0012】枚葉塗工装置において、塗液を間欠的に濾過する頻度を減らすために、図3に示すように、塗液タンク1から塗工ヘッド（ダイ口金）7の間にバッファタンク2を設け、バッファタンク2の手前でフィルタ6により濾過を行うことも考えられるが、特開平11-319675号公報にも記載されているように、塗工ヘッド（ダイ口金）7の直前にフィルタ6を設置する方が異物欠点抑制の点からは好ましく、また計量ポンプ（定量ポンプ）4の前にもフィルタ6を設置してもより異物欠点

抑制に効果があるが、ヤング率の低い樹脂製濾材フィルタを用いてこのような構成にただけでは、濾過回数が減少するだけで、濾過による本質的な粗大粒子捕捉および後述するポリマーゲル、顔料凝集物およびそれらの混合体の分散／破碎効果による塗布時の異物欠点抑制にはならない。

【0013】フィルタの形状としては前述のように種々のものが用いられるが、均一な膜面を形成するために、特にフィルタ内部の空隙容積が小さく枚葉塗工時の吐出応答性が良好な、特開平5-208号公報に示されるような、ディスク状のフィルタを上流側と下流側の2つのハウジングで挟みこみ、ハウジング間に一對の環状パッキンを配置した濾過装置が好んで用いられる。この濾過装置は上流側ハウジングに塗液の流入口を備えており、流入口から供給された塗液は前記フィルタで濾過されて、下流側ハウジングに備えられた流出口から濾過装置外に排出される。

【0014】しかしながら、このような濾過装置においては、上流側および下流側ハウジングの端部で塗液が滞留しやすい。特に下流側ハウジング内で長時間滞留すると、塗液が劣化し、劣化により発生した異物が濾過した塗液とともに塗布装置に供給されて、基板に塗布されることになるので、塗布面に欠点が生じてしまうという問題がある。

【0015】また、ダイコータを用いて枚葉塗布を行う場合、各基板毎に塗液を間欠的に供給・濾過するために、特に塗布開始・終了時に大きな圧力変動が生じる。塗液流路内にエアが残留していると、各基板の塗布毎に生じる圧力変動によって、残留したエアが膨張・収縮することにより、塗布開始時および終了時の塗液の吐出応答性が低下して、製品の膜厚不良領域が大きくなる。それを防ぐためには、塗布前には、塗液供給タンクからダイまでのエアを完全に排出し、塗液で充填する、いわゆるエア抜き作業が必須となる。実際には、濾過装置内のエアを完全に排出することは困難であり、特に粘度が100mPa・s以下の塗液では、フィルタの上流側に多量のエアが残留して、吐出開始時および終了時の膜厚が不安定になることが実験より判明している。

【0016】濾過装置内に残留するエアを除去する方法としては、特開平11-28323号公報に記述されているように、濾過装置のハウジングにエア抜き用の排出口を設けるのが一般的である。しかしながら、濾過装置に排出口を設けると、排出口付近で塗液が滞留して、劣化しやすい塗液では異物が発生してしまう。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の欠点を解消せんとするものであり、その目的とするところは、前述のような塗液中のポリマーゲル・粒子凝集物などの異物捕捉性能が良好で、かつ後述するポリ

マーゲル、顔料凝集物およびそれらの混合体の分散／破碎効果により、塗液起因の異物塗布欠点がなく、また、濾過装置内部の残存エアを極小化して膜厚均一性の高い商品位の膜面が得られる枚葉塗工装置を提供することにある。

【0018】また、本発明の他の目的は、かかる枚葉塗工装置を用いたカラーフィルタの製造方法とそのカラーフィルタを用いたカラー表示デバイス、枚葉塗工方法およびこれを用いたカラーフィルタ、カラー表示デバイスを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は以下の【1】～【6】に記載した構成により基本的に達成される。

【0020】【1】塗液を非定常的に供給する塗工装置において、フィルタを具備するとともに、前記フィルタの濾材のヤング率が200MPa以上であり、かつ、前記フィルタの孔径が0.05μm以上100μm以下であることを特徴とする塗工装置。

【0021】【2】塗液を間欠的に供給する枚葉塗工装置において、吐出ノズル部より上流側にフィルタを具備するとともに、前記フィルタの濾材のヤング率が200MPa以上であり、かつ、前記フィルタの孔径が0.05μm以上100μm以下であることを特徴とする枚葉塗工装置。

【0022】【3】前記【1】または【2】に記載の枚葉塗工装置を用いて塗布することを特徴とする枚葉塗工方法。

【0023】【4】前記【3】に記載の塗布方法を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【0024】【5】前記【4】に記載の製造方法により製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。

【0025】【6】前記【5】に記載のカラーフィルタを用いたことを特徴とするカラー液晶表示装置。

【0026】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を説明する。

【0027】本発明において、塗液を非定常的に供給するとは、例えば、塗液の供給速度および／または供給圧力が頻繁に変動（特にフィルタ部分において）するものである。この場合の変動とは、下流へ塗液を供給して塗布等の作業を行う通常状態に対して、前記塗布等の作業の一旦停止や次工程移行などにより、送液速度乃至は圧力が低下する変動状態の少なくとも2つの状態を有するものである。本発明の効果が好適に発揮されるのは、供給速度比（変動状態の供給速度／通常状態の供給速度）が80%以下（より好適には50%以下、更に好適には20%以下）の範囲となるように変動する場合、または、供給圧力比（変動状態の供給圧力／通常状態の供給圧力）が80%以下（より好適には50%以下、更に好

適には20%以下)の範囲となるように変動する場合である。また、本発明の効果が好適に発揮されるのは、前記変動のサイクルが600秒以下(より好適には300秒以下、更に好適には60秒以下)の範囲の場合であり、あるいは、前記変動のサイクルが、途中でフィルタの交換などの調整無しで、50回以上(より好適には250回以上、更に好適には500回以上)の範囲で繰り返された場合である。端的な場合、供給速度が0の場合であり、これは枚葉塗工のケースに該当する。枚葉塗工の場合、フィルタ部と塗工部の間にバッファータンクを設けない限り、フィルタ部における塗液供給速度は実質上停止するシーケンスを必要とする。なお、本発明における枚葉塗工方法もしくは装置とは前述の通り被塗工材を1枚ずつ塗布する方法もしくは装置であればいずれでも良く、前述のスピンコーティング法、ロールコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法に加え、スプレーコーティング法、ノズルコーティング法等の方法でも構わない。また、連続塗工と枚葉塗工の区別は、前者が塗膜が定常塗工状態になるまでの非定常部位をカットした後、定常部位のみを連続的に利用する塗工であるのに対し、後者が塗工初期から塗工終端までの全ての部位を1枚の部材として利用する塗工として区別する。本発明は後者の枚葉塗工方法および装置に関するものである。以後、ダイコータの枚葉塗工装置を例として説明するが、枚葉塗工装置はこれに限定されるものではない。

【0028】図1は本発明の枚葉塗工の一例を示す概念図であり、塗液タンクからダイ口金までの流れを示したものである。塗液タンク1から圧送により塗液タンク1の下流に設けられたバッファータンク2に塗液を送液する。次にバッファータンク2の下流に設けられた切替弁3を開くと同時に切替弁3の下流に設けられたシリンジポンプ(定量供給ポンプ)4の吸引を開始し、塗液を吸引する。シリンジポンプ4での塗液の吸引量 Q (g)は、被塗工材上に塗工する塗膜の面積 S (m^2)と膜厚 t (μm)および塗布塗液の固形成分濃度 c (重量%)により決定される。塗膜の比重を ρ (g/cm^3)とすれば、 Q は理論的には以下のように求められる。

【0029】

$$Q = S \cdot t \times 10^{-6} \cdot \rho \times 10^3 / c \times 10^3$$

塗液が所定量吸引された後、切替弁3を閉じると同時にシリンジポンプ4の下流に設けられた切替弁5を開け、シリンジポンプ4の送液を開始する。この動作によりステージ8上の被塗工材とダイ口金7間に塗液の液だまりが形成され、その後ステージ8をダイ口金7に対して相対的に移動させることにより塗膜を形成する。ダイ口金7から被塗工材へ塗液が吐出されている時間 T (s)は、タクトタイムの要請から一義的に決定されているため、シリンジポンプ4の送液速度 v (g/s)は以下のように求められる。

$$[0030] \quad v = Q / T$$

ここで、フィルタ6の濾過面積を S_f (m^2)とすれば、濾過速度 v_f ($g/s \cdot m^2$)は以下のように求められる。

$$[0031] \quad v_f = v / S_f$$

ステージ8の移動が被塗工材の終点に達した時点で切替弁5を閉じ、枚葉塗工を終了する。

【0032】本発明においては、ダイ口金7より上流側にフィルタ6を具備した枚葉塗工装置において、ヤング率が200MPa以上のフィルタ濾材を用いることを特徴とする。

【0033】濾過精度を最適化したフィルタを具備した枚葉塗工装置を用いて塗工を行っても、従来技術のように濾材が樹脂、すなわち、軟質でヤング率が小さい材質のフィルタを用いると、特に粗大ポリマーゲルや粒子の粗大凝集物は完全には濾過しきれず、被塗工材上にこれら異物がそのまま塗布されるために塗工欠点となる。このメカニズムは、次のように説明される。

【0034】前述のカラーフィルタ用顔料分散カラーベーストの枚葉塗工を例に考察する。0.1 μm 以下の顔料粒子をバインダーである感光性ポリマー前駆体溶液または非感光性ポリマー溶液中に分散させた塗液を、上述のスピンコータ、ロールコータ、バーコータ、ダイコータなど、またはこれらを組み合わせた枚葉塗工装置により塗布を行う。この枚葉塗工装置において、塗液供給タンクから最終的に被塗工材へ塗工されるまでの塗工ヘッド(塗工装置により名称は異なる。例えばスピンコータの場合は吐出ノズル、ダイコータの場合はダイ口金)までの間に、2 μm 以上の粗大粒子を捕捉するとされる樹脂濾材不織布フィルタを用いて濾過を行っても、枚葉塗工方式であるが故に、塗液が間欠的に供給・濾過され、供給・濾過毎の圧力変動により、軟質である樹脂濾材不織布フィルタの孔径が2 μm 以上となり、2 μm を越える顔料凝集物または顔料分散カラーベースト固化物やポリマーゲル、感光性ポリマー前駆体不溶物等の粗大粒子が流出して塗工欠点となると考えられる。

【0035】この考察に従えば、塗工分野以外で同様の濾過工程を有する場合にも好適に応用することも考えられる。ヤング率が200MPa未満の濾材を用いると、間欠送液時の急峻な濾過圧変動によりフィルタの孔径が変化し、所望の濾過精度が得られず、塗液の製造工程から混入する環境異物、また、塗液がポリマー溶液である場合は、ポリマーゲルやモノマー残渣等の異物、塗液がスラリーである場合は粒子の凝集物などやバインダー樹脂(ポリマーまたはポリマー前駆体、感光性バインダーを用いる場合はその前駆体等)起因の異物が捕捉されずに塗布欠点となる。濾材のヤング率は、より好ましくは500MPa以上、さらに好ましくは1000MPa以上であればよい。ヤング率の高い濾材を用いることによって、間欠送液時の急峻な濾過圧変動によってもフィル

タ孔径が変化せずに異物が捕捉され、かつ後述するポリマーゲル、顔料凝集物およびそれらの混合体の分散/破碎効果により、異物欠点のない高品位な塗膜を得ることができる。また、フィルタ内部での異常滞留部でポリマーゲルが発生した場合においても、同様の効果が期待できる。なお、濾材のヤング率は高ければ高いほど好ましい。

【0036】濾材のヤング率は、表1の注2中に記載のように、樹脂の場合はJIS K6911に基づく方法で、セラミックの場合はJIS R1602に基づく方法で、金属その他材料の場合は一般的な材料試験に用いる引っ張り試験機にて測定を行う。

【0037】このようなヤング率を持ち、かつ濾材として使用可能な材料としては、グラスファイバー、多孔質セラミック、焼結金属等があるが、特にこれらに限定されない。アルカリ金属溶出がないこと、一般的で入手容易かつ低コストという点で焼結金属が好ましい。金属材料としては、防錆の点でステンレスを用いることが好ましい。焼結金属フィルタは、繊維状金属を焼結したものとパウダー状金属を焼結したものがあるが、そのいずれでも構わない。

【0038】また、塗液が顔料分散液のごとく帯電した粒子を含む場合は、フィルタ濾材と該帯電粒子とのフィルタ濾材層内での送液時に摩擦による帯電増加で粒子の凝集が発生するため、帯電を放電する働きのある導電性の金属性フィルタ、特に焼結金属フィルタが有効である。

【0039】本発明においてフィルタは、材料的力学特性であるヤング率と並んで、構造的力学特性の観点からも、ある程度の性能を有することが好適であり、フィルタを構成する格子の幅および/または厚さは、好ましくは0.05 μm 以上100 μm 以下（より好ましくは0.05 μm 以上5 μm 以下、更に好ましくは0.2 μm 以上20 μm 、特に好ましくは0.5 μm 以上10 μm 以下）の範囲である。前記数値範囲の下限値を下回るとフィルタ格子の変形乃至は切断する等の恐れがあり好ましくない。また、前記数値範囲の上限値を上回ると、濾過効率の低下や細かい孔径精度を保持することが困難になるなどの問題があり好ましくない。また、前記数値範囲の径を有する格子を複数層積層することも良く、好ましくは5層以上（より好ましくは10層以上、更に好ましくは20層以上）である。積層数の上限については特にないが、余り多いと濾過抵抗が増大するなどの問題があり、これは後述のフィルタ孔径によって大きく影響されるので、一概に上限を規定することはできない。積層方法としては、例えば、材質が金属の場合では、一方乃至はランダムに配向した細線よりなる単層を積み重ねて、適当な圧力をかけ、さらに必要に応じて焼結して、交差点が塑性変形させて固定させればよい。

【0040】また、フィルタ孔径については、0.05

μm 以上100 μm 以下のフィルタを用いることが好ましい。孔径が0.05 μm 未満のフィルタを用いるとフィルタ圧損が高くなりすぎて送液が困難となり、また、孔径が100 μm より大きいフィルタを用いると捕捉すべき異物が通過してしまうので好ましくない。塗液に粒子を含まないポリマー溶液またはポリマー前駆体溶液の場合は、孔径は小さければ小さいほど好ましく、より好ましくは0.05 μm 以上5 μm 以下である。塗液中に粒子を含む場合は塗布欠点となる粗大粒子のみを除く目的で、得たい目標粒子径に応じて濾過精度を最適化することが好ましい。例えば、カラーフィルタ用顔料分散カラーペーストの場合、顔料の粒径が0.1 μm 以下であることから、0.2 μm 以上20 μm が好ましく、より好ましくは0.5 μm 以上10 μm 以下である。

【0041】フィルタ孔径とはJIS K3832記載のバブルポイントによる測定から求められる孔径である。

【0042】本発明に適する塗液は、塗液中に粒子を含まないポリマー溶液またはポリマー前駆体溶液、および、塗液中に粒子を含むスラリーのいずれでも構わない。前者の場合、ポリマーゲルやモノマー残渣不溶物等の異物、後者の場合、粒子の凝集物等やバインダー樹脂（ポリマーまたはポリマー前駆体、感光性バインダーを用いる場合はその前駆体等）起因の異物を濾過して除去することができ、高品位の膜面を得ることができる。

【0043】塗液の粘度は100,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。100,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ より大きい場合、濾過での圧損が大きくなりフィルタでの通液が困難となる。また、圧損が過大になると、所望のフィルタ孔径が変化するので好ましくない。

【0044】なお、粘度は、1200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ より小さい低粘度領域ではE型粘度計（コーン回転型粘度計）、それ以上の高粘度領域ではB型粘度計（筒回転型粘度計）により測定したものである。

【0045】濾過速度については、100 $\text{g}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。詳細は不明であるが、特にヤング率の高い硬質フィルタを用いた場合、驚くべきことに、ゲルや粒子凝集物の分散/破碎効果があることが確認できており、この効果をより効果的に発現させるために、好ましくは200 $\text{g}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ 以上、より好ましくは300 $\text{g}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ 以上である。ダイコーティング方式の場合、前述の算出式で濾過速度を求めることができる。

【0046】また、樹脂製ディスク形状のフィルタの場合、その材質および形状のためにフィルタとしての耐圧性が低く、フィルタ背面に耐圧板（通常は多孔板、本発明では以下スクリーンと称す）を用いないとフィルタがたわんでしまうため、適用する枚葉塗工装置の構成によっては、スクリーンを用いることが必要となる。この場

合も、ヤング率が200MPa以下の濾材では、スクリーン上でフィルタが圧縮され、塗液がフィルタ内部で異常滞留を起こし、フィルタ内部で塗液が固化する、塗液がポリマー前駆体溶液である場合は、ポリマーゲルやモノマー残渣不溶物等の異物が発生する、塗液がスラリーである場合は粒子の凝集物等やバインダー樹脂（ポリマーまたはポリマー前駆体、感光性バインダーを用いる場合はその前駆体等）起因の異物が発生する等の弊害が生じる。したがって、ディスク形状のフィルタでスクリーンを用いる場合も、濾材のヤング率は200MPa以上であることが好ましい。また、好ましくは濾材のヤング率が1000MPa以上のフィルタを用いれば、ディスク形状のフィルタであっても、フィルタ背面にスクリーンが不要となり、フィルタとスクリーン界面での塗液の異常滞留を抑制することができ、ひいては前述のような異常滞留起因の異物発生を抑制することができる。

【0047】ディスク形状のフィルタを使用した濾過装置を備えた塗工装置に関して更に詳述する。図4は流路が直線的である本発明の塗工装置に備えられた濾過装置の一実施例を示す断面図、図5は流路が曲線的である本発明の濾過装置の他の実施例を示す断面図、図6は従来の濾過装置を示す断面図、図7は従来の濾過装置のシール部を示す拡大断面図、図8は上流側スクリーンの一実施例を示す平面図、図9は下流側スクリーンの一実施例を示す平面図である。

【0048】図4には本発明になる塗工装置に備えられた濾過装置10が示されている。濾過装置10は、塗液中の異物を捕捉するディスク状のフィルタ13の周囲にデッドスペースを実質上形成しない環状シール材17を配置して、上流側スクリーン14および下流側スクリーン15で挟みこんだものを、環状パッキン16を介して上流側ハウジング11と下流側ハウジング12で挟みこんで構成されている。ここで、上流側スクリーン14、および下流側スクリーン15はフィルタ13を支持する役割を有し、さらに塗液を自由に通過させねばならないので、図8に示すような金属製円板に多数の孔を設けたものを通常使用する。なお、図8は上流側スクリーンの一実施例を示す平面図としたが、場合によっては、下流側スクリーンに用いても良い。逆に図9についても同様であり、即ち、図9に示したスクリーンを下流側スクリーンに用いても良い。また、図4において、塗液は上流側ハウジング11に備えられた流入口18から供給され、フィルタ13に向かって円錐形状に拡大する流路を通過して、フィルタ13で濾過された後、下流側ハウジング12に備えられた流出口19に向かって、円錐形状に縮小する流路を通過して排出される。そして、濾過装置10は図示しないブラケットによって、流出口19を上向きにして、塗液が上向きに流れて濾過されるように固定されている。

【0049】図6には従来の濾過装置30が示されてい

る。本発明になる濾過装置10とは、上流側ハウジング31および下流側ハウジング32の内部流路が拡大・縮小のない円筒形状である点、フィルタ13の周囲にデッドスペースを実質上形成しない環状シール材17がなく、下流側スクリーン15と下流側ハウジング32の間を環状パッキン16のかわりに、Oリング37でシールする点、上流側スクリーン14と下流側スクリーン15が同じものである点、が異なる以外は同じである。図7には濾過装置30でのOリング37と環状パッキン16で上流側スクリーン14、フィルタ13、下流側スクリーン15を挟みこんで、シールを行っている状況がより詳細に示されている。従来の濾過装置30では、その構成上、フィルタ13の周辺にデッドスペースBが生じるが、図示した本発明の1実施形態の濾過装置10では、そのようなデッドスペースBは生じない。

【0050】本発明の塗工装置に備えられた濾過装置10は、従来の濾過装置30に比べて、その構成により滞留を低減する効果を有する。次にそれについて説明する。

【0051】まず図4（または5）に示した濾過装置10（または20）のように、本発明では、上流側ハウジング11（または21）の内部に形成される塗液の流路を流入口18（または28）からフィルタ13に向かって滑らかに拡大させた形状および／または、下流側ハウジング12（または22）の流路をフィルタ4から流出口19（または29）に向かって滑らかに縮小させた形状を有している。その拡大・縮小の割合は、式（1）および／または（2）を満たすことが必要である。

【0052】

$$0.025 \leq h_{in} / (d_{fil} - d_{in}) \leq 1 \quad (1)$$

$$0.1 \leq h_{out} / (d_{fil} - d_{out}) \leq 1 \quad (2)$$

d_{in} : 流入口径 [mm]

d_{out} : 流出口径 [mm]

d_{fil} : フィルタ13で実際に濾過に使用される径 [mm]

h_{in} : 流入口18からフィルタ13までの距離 [mm]

h_{out} : 流出口19からフィルタ13までの距離 [mm]

ここでいう、流路とは、処理流体（塗液、未濾過液、濾過済液等）の流れを律する構造体、内壁、ないしは導管などを指す。この場合、ハウジングの内壁であると考えて良い。なお、ここで、フィルタ13で実際に濾過に使用される径とは、濾過におけるフィルタの有効面積の径に相当する。例えば、フィルタ自体の径が大きくとも、環状パッキンや環状シール材で塗液の流路が阻まれていたらその分、実際に濾過に使用される径は小さくなる。図4、5では、フィルタの環状パッキンにより覆われていない部分の径が実際に濾過に使用されている径となる。また、本発明の濾過装置は、その垂直断面（上流-

下流方向に対して垂直の平面で切断した断面の意)はおおよそ円形(この場合、前記の径とは前記円形の直径となる)であることが好ましいが、場合によっては楕円その他の閉曲線形であっても良い。その場合、径(流入出口径、フィルタで実際に使用される径等)は、当該垂直断面を等面積的に円に変換したときの当該円の直径とする。なお、

位置a: 流入口と上流ハウジングとの接合部分

位置b: フィルタ上流側の面

位置c: フィルタ下流側の面

位置d: 下流ハウジングと流出口とハウジングとの接合部分

とすると、 $h_{1,1}$ と $h_{0,0}$ における距離とは、それぞれ、濾過装置における流体の進行方向(濾過装置の長軸方向やフィルタ厚さ方向でもよい)で測った、位置a-b間の距離と位置c-d間の距離である。塗液の流路をこのような形状に形成すると、従来の濾過装置30のハウジング端部の滞留部Aのような殆ど流れが生じない箇所(滞留箇所)がないので、濾過装置10内の滞留を大幅に低減することができる。拡大・縮小の割合が1以下(好ましくは0.3以下)である必要があり、これより大きいと、内部の流路容量が大きくなるので、濾過装置10内の塗液を新たな塗液で完全に置換するのに必要な時間が増大し好ましくない。また、拡大・縮小の割合が上流側で0.025以上(好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上)、下流側で0.1以上(好ましくは0.15以上)である必要があり、これより小さいと、塗液が流路で均一に流れにくくなるので好ましくない。この流路形状により滞留を低減させる効果は可視化による流れの検証からも確認している。また、図5に示す本発明の別の濾過装置20は、上流側ハウジング21および下流側ハウジング22の流路が円錐形状ではなく、円錐形とアール面を組み合わせた形状である以外は濾過装置10と同じであるが、濾過装置10と同様に流れが全く生じない部分が実質上なく、そのため滞留がほとんど生じないという特徴を有する。

【0053】なお、本発明において、滑らかであるとは、デッドスペースを実質上有しないことである。ここでいうデッドスペースとは気体や塗液が滞留し易いハウジングの箇所である。具体的な例としては、図4、5の断面(上流-下流方向に対して平行の平面で切断した断面)において、1つの角(3mm以下のRを有するものも含む)を挟んだ2つの壁面により形成される形状である。仮にかかるデッドスペースが有ったとしても、ハウジング内部から計った2つの壁面の成す角度が150°~180°(より好ましくは170°~180°)または2つの壁面に挟まれた角を起点とする壁面の長さの短い方が1μm以下(より好ましくは0.1μm以下)であるならば、実質上デッドスペースが存在しないものと考えても良い。

【0054】本発明においては、上流または下流の流路の少なくとも一方が、上記の通り、滑らかな拡大した形状または滑らかに縮小した形状を有していることが好ましい。勿論、上下流の流路とも前述のように滑らかな形状であることが好ましい。しかし、一方のみでも効果があり、その場合、滞留して発生する異物を濾過できることを考慮すると、上流の流路のみが滑らかに拡大した形状であるよりも、下流の流路のみが滑らかに縮小した形状を有している方が好ましい。

10 【0055】また、本発明に用いられるフィルタの形状については特に限定されるものではなく、多角形状、楕円形状、またはその他の曲線形状等が挙げられるが、フィルタ全面で均一に濾過を行なうという点でディスク形状であることが好ましい。なお、図4~7では、既に示したとおり、ディスク形状のフィルタの例を挙げている。

【0056】さらに濾過装置10のディスク状フィルタ13の下流側に隣接して配置される下流側スクリーン15の開口率は60%以上にすることが好ましく、より好ましくは85%以上である。開口率が上記範囲内にあると、圧力が付加されるフィルタ13を支持するための接触面積が必要最小限となるので、フィルタ13と下流側スクリーン15の接触面での滞留発生を防止することができる。開口率が60%より小さいと、接触面で塗液が滞留しやすくなる。開口率を大きくして接触面積を小さくするには、図9に示すような幅1mm以下の線状物で下流側スクリーン15を構成することが好ましい。

【0057】なお、適切なエア抜き方法の実行が困難な場合には、ディスク状フィルタ13に隣接して配置される上流側スクリーン14の開口率は10~50%にすることが好ましく、より好ましくは15~30%であり、下流側スクリーンについては好ましくは95%以下である。開口率が上記範囲内にあると、ディスク状フィルタ13の上流側に残留するエアがフィルタ13を通過する濾圧を高くすることができるので、エアをフィルタ13を容易に通過させて、流出口19から排出することができる。そして、前記の通り、適切なエア抜き方法の実行が困難な場合には、上流側スクリーン14としては、図8に示すように円板形状の板材に多数の孔を設けたものを用いることも好ましく、穴の直径はφ3mm以下、より好ましくはφ0.5~1mmにするが、開口率を満足するなら、図9のような線状物で任意の形状に構成してもよい。

【0058】次に本発明の塗工装置に備えられた濾過装置10は、その構成から従来の濾過装置30に比べて、容易にエア抜きを行ったり、外部からのエア侵入を防止したりすることができるので、以下にその理由を説明する。

50 【0059】濾過装置10では、フィルタ13の周囲にデッドスペースを実質上形成しない環状シール材17を

配置しているので、図7に示すような従来の濾過装置30にあるエア－残留箇所であるデッドスペースBがなく、デッドスペースBのエア－がフィルタ13に侵入することを皆無にできる。また、フィルタ13として焼結金属フィルタを用いる場合は、デッドスペースを実質上形成しない環状シール材17をなくして、フィルタ13の周縁をプレスして空隙をなくすることで、その代替としてもよい。ここでデッドスペースを実質上形成しない環状シール材とは、前記環状シール材とそれに接する他の部材（ハウジング、スクリーン、フィルタ）とびったりと密着して、隙間を形成しないものである。その為には、前記環状シール材は、それがはめ込まれる空間形状に適合した形状を有し、かつ、適度の弾力を有する必要がある。特に径方向にフィルタの大きさの誤差を吸収する為に弾力を有することは重要である。また、径方向には、前記環状シール材の内径側面は環状パッキンの内壁側面よりも2～5mm外周側にあることが好ましい。前記数値範囲を下回ると、上流からの流体の一部がフィルタを通らず素通りする恐れがあり、前記数値範囲を上回ると環状シール材の外周部にエア－が残留して好ましくないことがあるからである。

【0060】また、濾過装置10は、下流側ハウジング12の流路がフィルタ13から流出口19に向かって上向きで滑らかに縮小される形状であるので、フィルタ13を通過したエア－は、その浮力によって流出口19に集まり、容易に濾過装置10外に排出することができる。

【0061】以上の構成によって、エア－を容易に排出し、さらに外部からのエア－の侵入もないことから、濾過装置内に全くエア－が残らないため、圧力変動の大きい塗布開始時および終了時の吐出応答性が残留エア－に妨げられず、良好となり、膜厚が均一で高品位の膜面を得ることができる。

【0062】さらに、本特許発明者は、エア－を効率よく排出するために、濾過装置の下流側に圧力計と弁をこの順で設置し、弁を閉じて塗液を送液して濾過装置の内圧を上昇させ、圧力計による検知圧力が設定値に達した時点で弁を急激に解放することにより、濾過装置内部の残存エア－を吐出させることが著しく有効であることを新たに発見した。これを図1を用いて具体的に説明する。フィルタ6からダイ口金7の間に圧力計と弁をこの順で設置し、前述のように弁を閉じて塗液を送液する。圧力計による検知圧力が規定値に達した時点で弁を急激に解放させ、フィルタ6の内部に滞留している残存エア－を塗液と共に一気に吐出させる。この際、弁の解放は圧力計と連動して自動で行うことが好ましいが、圧力計を見ながら手動で実施しても構わない。自動で実施すれば、定量供給ポンプ4が1回の吐出を行う間に、前記エア－吐出動作を複数回実施することが容易となる。この際、定量ポンプ4が塗液を吐出しながら前記エア－吐出

動作を1回実施した後、再び弁を閉じてエア－吐出動作待機に入るまでの時間をできるだけ短く設定してやれば、1回の吐出中に前記エア－吐出動作を数多く実施することができ、エア－抜き作業時間を短縮することができる。フィルタ6以降の異常滞留による異物発生を抑制するため、エア－抜き完了後は圧力計と弁をフィルタ6とダイ口金7の間から除去することが好ましい。

【0063】なお、上流側スクリーン14および下流側スクリーン15の材質は、剛性と防錆の点からステンレスとすることが好ましい。ただし、フィルタ13として焼結金属フィルタのような剛性の高いものを使用する場合は、下流側スクリーン15はなくてもよい。

【0064】デッドスペースを実質上形成しない環状シール材17の形状としては、ハウジングへの密着性の点から、断面が方形であることが好適であり、材料としては、耐薬品性に優れ、膨潤しにくい赤シリコン、テフロン（登録商標）等が好ましい。

【0065】フィルタ13として使用可能なものとして、前述のようにポリプロピレン、ポリエチレン、四フッ化エチレン、グラスファイバー等の織布・不織布、多孔質セラミック、焼結金属等があるが、濾過性能を満たすなら、これら以外のものを使用してもよい。最も好ましいのは、前述のようにステンレス焼結金属である。

【0066】特にカラーフィルタ用顔料分散カラーペーストに適用する場合について、以下に詳細に説明する。

【0067】着色剤としては、有機顔料、無機顔料などを用いることができ、色度特性や耐熱性、耐薬品性、耐光性などの点で有機顔料を使用することが望ましい。さらに、紫外線吸収剤、分散剤、レベリング剤などの種々の添加剤を添加しても良い。特に、顔料の分散安定性を向上させ、降伏値を下げるためには、分散安定剤を添加することが望ましい。

【0068】またブラックペーストにおいては、遮光剤として、カーボンブラック、酸化チタン、酸窒化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉の他に、赤、青、緑色の顔料の混合物などを用いることができる。この中でも、カーボンブラックは遮光性が優れており、特に好ましい。分散性に優れた粒径の小さいカーボンブラックは主として茶系統の色調を呈するので、カーボンブラックに対する補色の顔料を混合させて無彩色にするのが好ましい。また、基板に平行な向きの電界で駆動する液晶表示装置に用いるカラーフィルタ用のブラックペーストには、ブラックマトリックスの体積抵抗値を高くするために酸窒化チタンを使用することが好ましい。これらのブラックペーストには、着色ペーストの場合と同様に、紫外線吸収剤、分散剤、およびレベリング剤などの種々の添加剤を添加しても良い。特に、遮光剤の分散安定性を向上させ、降伏値を下げるためには、分散安定剤を添加することが望ましい。

【0069】ペーストに用いられるマトリックス樹脂と

しては、特に制限はなく、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、およびゼラチンなどの感光性または非感光性の材料が好ましく用いられ、着色剤または遮光剤をこれらの樹脂中に分散あるいは溶解させて着色することが好ましい。

【0070】感光性の樹脂としては、光分解型樹脂、光架橋型樹脂、光重合型樹脂などのタイプがあり、特に、エチレン不飽和結合を有するモノマ、オリゴマまたはポリマと紫外線によりラジカルを発生する開始剤とを含む感光性組成物、感光性ポリアミック酸組成物などが好適に用いられる。

【0071】非感光性の樹脂としては、上記の各種ポリマなどで現像処理が可能なものが好ましく用いられるが、透明導電膜の成膜工程や液晶表示装置の製造工程でかかる熱に耐えられるような耐熱性を有する樹脂が好ま*

【化1】



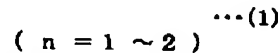
*しく、また、液晶表示装置の製造工程で使用される有機溶剤への耐性を持つ樹脂が好ましいことから、ポリイミド系樹脂、アクリル樹脂が特に好ましく用いられる。

【0072】マトリックス樹脂がポリイミド系樹脂の場合、溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPとする）、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、γ-ブチロラクトン（以下、γBLとする）などのラクトン系極性溶媒などが好適に使用される。

【0073】ポリイミド系樹脂としては、特に限定されないが、通常下記的一般式（1）で表される構造単位を主成分とするポリイミド前駆体（ $n=1\sim 2$ ）を、加熱もしくは適当な触媒によってイミド化したものが好適に用いられる。

【0074】

【化1】



【0075】また、ポリイミド系樹脂には、イミド結合の他に、アミド結合、スルホン結合、エーテル結合、カルボニル結合などのイミド結合以外の結合が含まれていても差し支えない。

【0076】上記一般式（1）中、R1は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基である。耐熱性の面から、R1は環状炭化水素、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6～30の3価または4価の基が好ましい。

【0077】R1の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0078】R2は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基であるが、耐熱性の面から、R2は環状炭化水素、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6～30の2価の基が好ましい。R2の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、ジシクロヘキシルメタン基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0079】前記一般式（1）を主成分とするポリマにおいては、R1、R2が上記したものうち、各々1種類から構成されていても良いし、各々2種以上から構成

される共重合体であってもよい。さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でジアミン成分として、シロキサン構造を有するビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンなどを共重合するのが好ましい。

【0080】前記一般式（1）を主成分とするポリマの具体的な例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルトリフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルフォントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物などからなる群から選ばれた1種以上のカルボン酸二無水物と、パラフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリドなどの群から選ばれた少なくとも1種以上のジアミンから合成されたポリイミド前駆体が挙げられるが、これらに限定されない。これらのポリイミド前駆体は公知の方法、すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを選択的に組み合わせ、溶媒中で反応させることにより合成される。

【0081】本発明のカラーフィルタ用ペーストは、例えば、溶媒中に樹脂と着色剤または遮光剤を混合させた

後、三本ロール、サンドグラインダー、ボールミル、サンドミル等の分散機中で分散させる方法などにより製造することができる。

【0082】次に、本発明のカラーフィルタ用ペーストを用いたカラーフィルタの製造方法について説明する。

【0083】すなわち、上記したカラーフィルタ用ペーストを使用してカラーフィルタの製造を行うものであり、具体的には透明基板上に、着色ペーストおよび／またはブラックペーストとして、上記したカラーフィルタ用ペーストを塗布することによりカラーフィルタを製造することができる。

【0084】以下、カラーフィルタの製造方法について例を挙げてさらに説明する。

【0085】本発明においてカラーフィルタは、透明基板上に3原色からなる着色層を複数配列したものであり、カラーフィルタは3原色からなる各着色層により形成された画素を一絵素とし、多数の絵素により構成されたものを意味する。

【0086】また3原色としては、加色混法によりカラー表示を行う場合には、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色が選ばれ、減色混法によりカラー表示を行う場合には、シアン(C)、マゼンタ(M)、およびイエロー(Y)の3原色が選ばれる。これらの3原色を含んだ要素を1単位としてカラー表示の絵素とすることができる。

【0087】透明基板としては、特に限定されるものでなく、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、表面をシリカコートしたソーダライムガラスなどの無機ガラス類、有機プラスチックのフィルムまたはシートなどが好ましく用いられる。

【0088】着色層は、例えば、着色ペーストを直接あるいはあらかじめブラックマトリックスを形成した透明基板上に塗布・乾燥した後に、パターニングを行うことにより形成することができる。

【0089】なお、ブラックペースト、着色ペーストを塗布する方法としては、先に述べたスピンコーティング法、ロールコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法などを用いることができ、ダイコーティング法が好ましく挙げられるが、これらの方法に特に限定されない。なお、ダイコーティング法で用いられるダイ口金の詳細を図10に示した。即ち、ダイ口金7は、長尺なブロック形状のリアリップ71とフロントリップ72の間に図示しないシムを挟みこみ、図示しない複数の連結ボルトで相互に一体的に結合して構成されている。ダイ口金7の内部では、その中央部分にマニホール73が形成されており、マニホール73は口金供給ホース70に内部通路(図示しない)を介して常時接続されている。そして、マニホール73は、リアリップ71、フロントリップ72の間に挟みこんだシムと同じ厚さを持つスリット74とつながっている。このスリッ

ット74の下端は、吐出面75にて開口して、塗液を吐出する吐出口76になっている。そして塗液が吐出口76から吐出されると、吐出面75と被塗工材9との間にビードCが形成される。被塗工材9はステージ80に吸着保持され、任意の速度で往復動させることができる。

【0090】なお、本発明ではダイコータを例として説明したが、本発明の濾過装置は、スピンコータ、バーコータ、ロールコータ等すべての塗布装置にも好ましく適用することができる。

【0091】また、被塗工材9としてはガラス基板の他にアルミ等の金属板、セラミック板、シリコンウエハー等を用いても良い。

【0092】透明基板へペーストを塗布してウェット膜を形成した後、オープンやホットプレートを用いて加熱乾燥(セミキュア)を行う。セミキュア条件は、使用する樹脂、溶媒、ペースト塗布量により異なるが60~200℃で1~60分加熱することが好ましい。

【0093】このようにして得られたペースト塗膜は、樹脂が非感光性の樹脂である場合は、その上にポジ型フォトリソの塗膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままあるいは酸素遮断膜を形成した後に、露光・現像を行い、樹脂ブラックマトリックス、着色層を形成することができる。必要に応じて、ポジ型フォトリソまたは酸素遮断膜を除去し、再び、加熱乾燥(キュア)する。キュア条件は樹脂により異なるが、ポリイミド前駆体からポリイミド系樹脂を得る場合には、通常200~300℃で1~60分加熱すればよい。

【0094】なお、着色層のキュア後膜厚は、要求される色特性と着色ペーストの着色剤/マトリックス樹脂比率により決定される。なお着色剤/マトリックス樹脂比率は重量比で5/95~70/30の範囲が好ましく、10/90~60/40の範囲がより好ましい。着色剤比率が5未満の場合、十分な色純度を得るために塗布する必要のある膜厚が厚くなり、画素間の段差が大きくなり、液晶の配向不良などの弊害が発生することがある。着色剤比率が70を超えると、マトリックス樹脂が不足するため画素の密着性が悪くなる傾向がある。着色剤/マトリックス樹脂比率が上記好ましい比率である場合、望ましい色特性を得るために塗布するキュア後膜厚を0.2~4μmとすることが好ましい。0.2μm以上とすることが色純度の点で好ましく、4μm以下とすることが光透過率の点で好ましい。

【0095】なおブラックマトリックスには、通常(20~200)μm×(20~300)μmの開口部が設けられるが、この開口部を少なくとも被覆するように3原色からなる着色層が複数配列される。3原色のパターン配置は、モザイク型、トライアングル型、ストライプ型、4画素配置型など目的により、いずれも好適に用いることができる。

【0096】また、上記製造方法においては着色ペーストおよびブラックペーストの少なくとも一方に本発明の着色ペースト、ブラックペーストを用いればよく、着色ペーストとして本発明の着色ペーストを用いた場合は、ブラックマトリックスが、Cr、Al、Niなどの金属薄膜（厚さ約0.1～0.2μm）やCrと透明基板間に酸化クロムや酸化ニッケル等の層を設けた多層クロム膜などの無機材料からなるものであってもよい。

【0097】なおブラックマトリックスの遮光性は、OD値（透過率の逆数の常用対数）で表されるが、液晶表示装置の表示品位を向上させるためには、好ましくは2.5以上であり、より好ましくは3以上である。OD値の上限は、ブラックマトリックスの膜厚により定められる。

【0098】本発明のブラックペーストを用いた樹脂ブラックマトリックスの場合、膜厚は、好ましくは0.5～1.5μm、より好ましくは0.8～1.2μmである。膜厚が、0.5μmよりも薄いと、遮光性の点で好ましくない。また、膜厚が1.5μmよりも厚い場合は、遮光性は確保できるものの、カラーフィルタの平坦性が犠牲になり易く、段差が生じ易い。表面段差が生じた場合、カラーフィルタ上部に透明導電膜や液晶配向膜を形成させても段差は殆ど軽減されず、液晶配向膜のラビングによる配向処理が不均一になり、液晶表示装置の表示品位が低下する。表面段差を小さくするためには、着色層上に透明保護膜を設けることが有効である。

【0099】また、ブラックマトリックスの反射率は、画素と遮光領域の境界面における反射光による影響を低減し液晶表示装置の表示品位を向上させるために、400～700nmの可視領域での視感度補正された反射率（Y値）で2%以下が好ましく、より好ましくは1%以下である。反射率が2%を越えると、表面反射光のために表示コントラストが低下する。

【0100】次に、本発明のカラーフィルタ用ペーストを用いて作成したカラー液晶表示装置について説明する。本発明において、カラー液晶表示装置は透明電極基板と透明電極を有するカラーフィルタにより液晶層を挟持したものであり、カラーフィルタが上記したカラーフィルタ用ペーストにより製造されたものであればよい。カラーフィルタには、必要に応じて着色層上に透明保護膜を設けても差し支えなく、また、カラーフィルタ上には透明電極としてITO膜などを形成した上で透明電極基板を対向させる。

【0101】カラーフィルタと対向する透明電極基板としては、ITO膜などの透明電極が透明基板上にパターン化されて設けられ、さらに、透明電極基板に、透明電極以外に、薄膜トランジスタ（TFT）素子や薄膜ダイオード（TFD）素子、走査線、信号線などを目的に応*

*じて設けることにより、TFT液晶表示装置やTFD液晶表示装置を作製することができる。

【0102】なお、カラー液晶表示装置は、透明電極を有するカラーフィルタおよび透明電極基板上に液晶配向膜を設け、ラビングなどによる配向処理が施され、次に、プラスチックビーズなどをスペーサーとして散布し、シール剤を用いてカラーフィルタおよび透明電極板を貼り合わせ、シール部に設けられた注入口から液晶を注入した後に、注入口を封止し、製造することができる。さらに、偏光板を基板の外側に貼り合わせた後にICドライバーなどを実装することによりモジュールが完成する。

【0103】上記した本発明のカラー液晶表示装置は、パソコン、ワードプロセッサ、エンジニアリング・ワークステーション、ナビゲーションシステム、液晶テレビ、ビデオなどの表示画面に用いられ、また、液晶プロジェクションなどにも好適に用いられる。

【0104】なお、図2は図1と実質的な差がないため、説明を省略した。

【0105】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0106】また、実施例中で使用されるポリイミド前駆体A-1、オリゴアミック酸分散剤A-2、カラーフィルタ用顔料分散赤ペーストは次の方法で製造されたものとする。

【0107】A. ポリイミド前駆体A-1の製法
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、および、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンをγBLおよびNMPの混合溶媒中で反応させ、ポリイミド前駆体A-1の溶液を得た。

【0108】B. オリゴアミック酸分散剤A-2の製法
3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸二無水物、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、および、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンをγBL溶媒中で反応させた後、2-アミノアントラキノンで末端封止し、オリゴアミック酸分散剤A-2の溶液を得た。

【0109】C. カラーフィルタ用顔料分散赤ペーストの製法
ホモジナイザー（日本精機製作所製）を用い、ガラスビーズ（東芝バロディーニ製GB737）を分散メディアとして、7000rpmで30分間攪拌し、顔料分散液を得た後、希釈し、以下の組成の着色ペースト（固形成分濃度5.1wt%）を得た。本赤ペーストの粘度は23mPa・sであった。

【0110】

赤顔料1: Pigment Red 254	0.8wt%
赤顔料2: Pigment Red 177	0.3wt%

23

黄顔料 : Pigment Yellow 138

分散剤 : オリゴアミック酸A-2

樹脂 : ポリイミド前駆体A-1

溶媒 : NMP、 γ BL

24

0.3wt%

0.1wt%

3.6wt%

94.9wt%

実施例1~6、比較例1~3

* 移を調べた。結果を表1に示す。

図1に示すダイコーティング方式にて清浄なガラス基板

【0111】

(0.62m×0.75m)に上記Rペーストを100

【表1】

枚塗布し、ポリマゲル状粒および顔料凝集粒の個数の推*

表1

	濾材材質 注1	ヤング率 (MPa) 注2	孔径 (μ m)	濾過速度 (g/s \cdot m ²)	凝集粒 (個/枚) 注3	塗布 安定性 注4
実施例1	GF	7000	5	500	3	良好
実施例2	GF	7000	10	500	7	良好
実施例3	SUS	200000	3	500	0	良好
実施例4	SUS	200000	3	300	2	良好
実施例5	SUS	200000	5	500	2	良好
実施例6	SUS	200000	10	500	5	良好
比較例1	PTFE	25	4	500	50	不良
比較例2	PTFE	25	4	300	89	不良
比較例3	PP	30	5	500	30	不良

【0112】注1) GF : グラスファイバー

SUS : SUS316

PTFE : 四フッ化エチレン

注2) 樹脂はJIS K6911に基づき測定した値、
GFおよびSUSは引っ張り試験機にて測定した値注3) 塗布開始後1シート目の突起高さ10 μ m以上の
ポリマゲル状粒および顔料凝集異物の合計ををカウ
ントした。【0113】注4) 100枚連続塗工における注3記載
の異物の増加を調べた。

【0114】

40 良好 : ほとんど変化がない

不良 : 明らかに増加傾向が見られる

ヤング率が200MPaより小さい濾材を使用した比較
例1~3では、突起高さ10 μ m以上のポリマゲル状
粒および顔料凝集粒の合計(表中では「凝集粒」と記
載)が著しく多いため、これを研磨テープ等による公知
の突起修正技術を用いて個々修正すると、修正に要する
時間が長く必要となり、実質上カラーフィルタの生産歩
留まりが低下する。また、このままカラーフィルタとし
て使用すると、対向する透明電極基板と凝集粒が接触し
て液晶表示素子の画素欠点となる。また、100枚連続

50

塗工における凝集粒の個数が明らかに増加傾向にあるため、フィルタの交換頻度を多くする必要がある。

【0115】一方、ヤング率が200MPa以上の濾材を使用した実施例1〜6では、凝集粒が少なく、研磨テープ等を用いた公知の突起修正技術により個々に修正可能である。特にステンレス焼結金属を用い、かつ、最も孔径の小さい濾材である実施例3においては凝集粒の発生は皆無であった。また、実施例1〜6では、100枚連続塗工における凝集粒の増加傾向も見られず、フィルタの交換頻度も少なく済む。

【0116】実施例7

360×465mmで厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上に、基板の幅方向にピッチが456μm、基板の長手方向にピッチが152μm、線幅が30μm、RGB画素数が1920（基板長手方向）×480（基板幅方向）、全体の対角の長さが14.4インチ（基板幅方向に219mm、基板長手方向に292mm）となる格子形状で、厚さが1μmのブラックマトリックス膜を形成した。ブラックマトリックス膜は、チタン酸空化物を遮光材、ポリアミク酸をバインダーとして用いたものであった。

【0117】次いで、上流側スクリーン14として開口率60%で、開口部がφ0.5mmの多数の孔で形成された厚みもの、下流側スクリーン15として開口率90%で、幅0.8mmの線状物で図9に示すようにスコップ形状に形成された厚みもの、フィルタ13として孔径4μmで直径90mmの焼結金属フィルタを用い、さらに内部流路形状を流入口19からフィルタ13に向かって0.07の割合で拡大し、フィルタ13から流出口19に向かって0.22の割合で縮小する円錐形状にした図4に示す濾過装置10を用意した。この濾過装置10を備えた図1に示すダイコータで、ポリアミク酸をバインダーとして、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドンおよび3-メチル-3-メトキシブタノールの混合物を溶媒として、さらに、ピグメントレッド177を顔料にして固形分濃度10%で混合し、さらに粘度を50mPa・sに調整したRペーストをバッファタンク2に充填し、定量供給ポンプ4で吐出速度8000μl/s、吐出時間3s、吸引速度3000μl/s、吸引時間8sの送液条件でバッファタンク2からダイ口金7までエアーを排出しつつ、塗液の充填を行った。本条件では、エアーを完全に排出するには10分間を要した。ここで、ダイ口金7にはスリット間隙100μm、スリット幅220mmのものを用いて、ウェット洗浄によってパーティクルを除去した基板上に、基板との間隙を100μmに設定して、塗布厚み20μm、塗布速度3m/minにて全面均一に塗布した。塗布された基板はホットプレートを使用した乾燥装置で100℃で20分乾燥した。続いて、固形分濃度10%、粘度8%のレジスト液を10μm塗布後、90℃のホットプレートで

10分乾燥後、フォトマスクを用いて露光・現像・剥離をして、R画素部のみに塗膜を残し、260℃のホットプレートで30分加熱して、キュアを行った。

【0118】同様の色塗膜の形成をG、B色についても、R色と同様にダイコータを用いて、全面に均一な塗膜を形成後、所定格子状パターンに加工を行って色塗膜を形成した。ここでG色の塗布液には、R色の塗布液で顔料をピグメントグリーン36にして固形分濃度10%で粘度を40mPa・sに調整したもの、B色の塗布液には、R色の塗布液で顔料をピグメントブルー15にして固形分濃度10%で粘度を50mPa・sに調整したものをを用いた。

【0119】そして最後にITOをスパッタリングで蒸着させ、カラーフィルタを作成した。作成したカラーフィルタの膜厚と異物発生数を測定した結果、塗布開始部および終了部の膜厚不良領域は平均9.5mmであった。また、粒子径4μm以上の異物発生数は平均3個/枚であった。

【0120】比較例4

次に、濾過装置として従来の濾過装置30を用いた以外は上記実施例と全く同じ条件でカラーフィルタを作成した。同様に作成したカラーフィルタの膜厚と異物発生数を測定した結果、塗布開始部および終了部の膜厚不良領域は平均18mm、粒子径4μm以上の異物発生数は平均7個/枚であった。

【0121】

【発明の効果】本発明では、ヤング率が200MPa以上の濾材を使用したフィルタを具備することにより、被濾過液の供給が非定常的な工程を有する場合、特に枚葉塗工に必然となる塗液の間欠濾過における濾過圧力の急峻な変化に対して孔径の変化がなくなるため、所望の濾過精度を高く保つことができる。従って、塗液の製造工程から混入する環境異物、また、塗液がポリマー溶液である場合は、ポリマーゲルやモノマー残渣等の異物、塗液がスラリーである場合は粒子の凝集物等やバインダー樹脂（ポリマーまたはポリマー前駆体、感光性バインダーを用いる場合はその前駆体等）起因の異物を効果的に捕捉し、粒欠点のない高品位な膜面を得ることができる。

【0122】また、本発明では、流入口からフィルタに向かって滑らかに拡大した形状、または、フィルタから流出口に向かって滑らかに縮小した形状の流路を有しているため、濾過装置内の滞留箇所を皆無にして、エアーを完全に排出することができる。さらに、フィルタの上下流側に開口率60%以上のスクリーンを隣接して配置し、さらにフィルタの周囲にデッドスペースを実質上形成しない環状シール材を接して配置する構成を有していることにより、一層その効果を高めることができる。したがって、滞留による異物欠点がなく、残留エアーによって塗布開始・終了時の吐出応答性が妨げられないため

に塗布開始部および終了部の膜厚精度が高く、膜厚均一性に優れた高品質なカラーフィルタを高い生産性で製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ダイコータを使用した本発明の枚葉塗工の一実施例を示すフロー図である。

【図2】ダイコータを使用した本発明の枚葉塗工の他の実施例を示すフロー図である。

【図3】ダイコータを使用した本発明の枚葉塗工のさらに他の実施例を示すフロー図である。

【図4】本発明の塗工装置に備えた濾過装置の一実施例を示す断面図である。

【図5】本発明の塗工装置に備えた濾過装置の他の実施例を示す断面図である。

【図6】従来の塗工装置に備えた濾過装置を示す断面図である。

【図7】図3の従来の濾過装置のシール部の拡大断面図である。

【図8】上流側スクリーンの一実施例を示す平面図である。

【図9】下流側スクリーンの一実施例を示す平面図である。

【図10】ダイ口金部の断面略図である。

【符号の説明】

- 1：塗液タンク
- 2：バッファタンク
- 3：切替弁
- 4：定量供給ポンプ
- 5：切替弁
- 6：フィルタ
- 7：ダイ口金
- 8：ステージ

* 9：被塗工材

10：濾過装置

11：上流側ハウジング

12：下流側ハウジング

13：フィルタ

14：上流側スクリーン

15：下流側スクリーン

16：環状パッキン

17：デッドスペースを実質上形成しない環状シール材

18：流入口

19：流出口

20：濾過装置

21：上流側ハウジング

22：下流側ハウジング

28：流入口

29：流出口

30：従来の濾過装置

31：上流側ハウジング

32：下流側ハウジング

37：Oリング

38：流入口

39：流出口

70：口金供給ホース

71：リアリップ

72：フロントリップ

73：マニホールド

74：スリット

75：吐出面

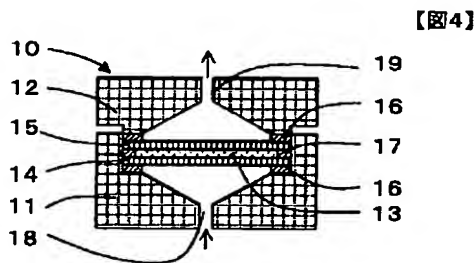
76：吐出口

30 A：滞留部

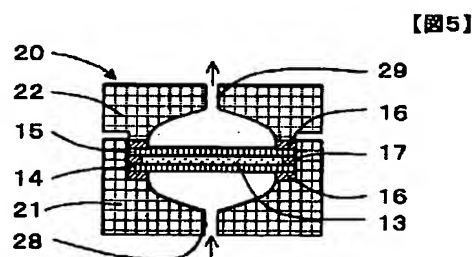
B：デッドスペース

* C：ビード

【図4】

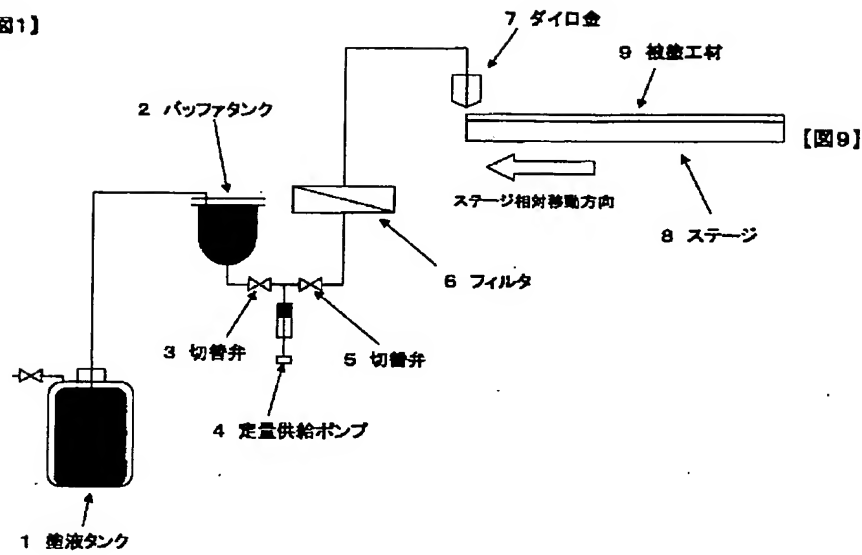


【図5】

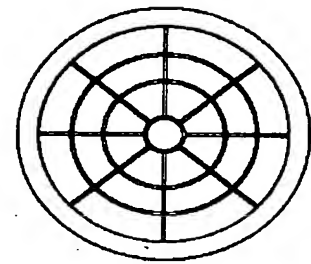


【図1】

【図1】

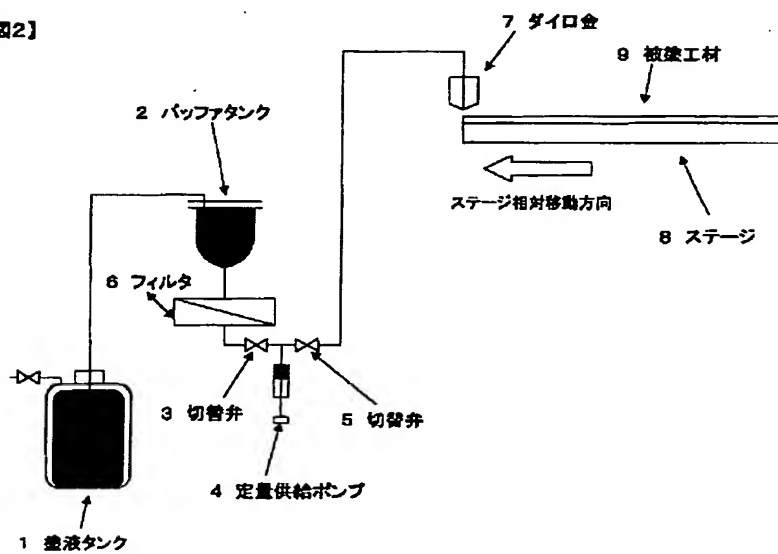


【図9】



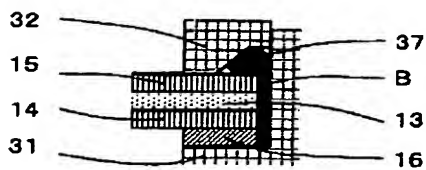
【図2】

【図2】

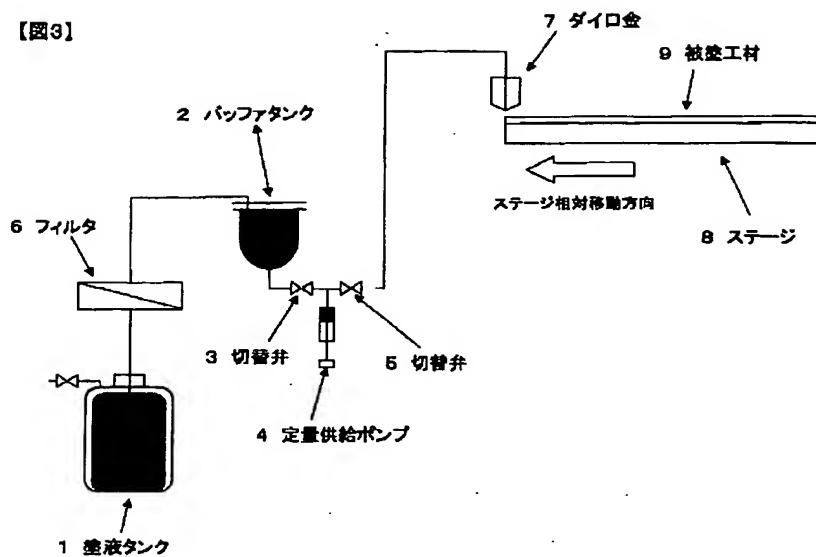


【図7】

【図7】

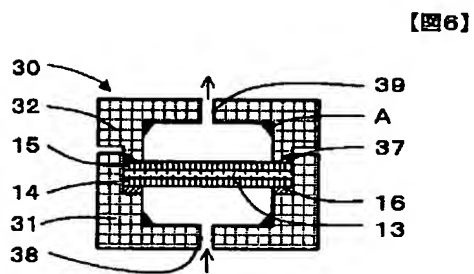


【図3】

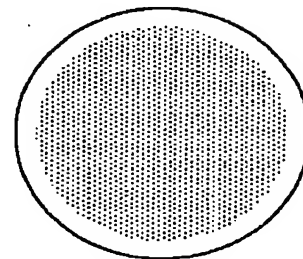


【図6】

【図8】

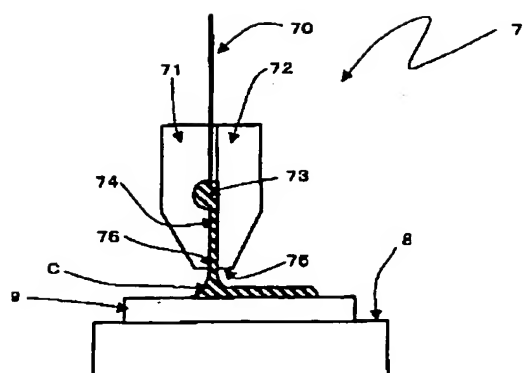


【図8】



【図10】

【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)		
B 0 5 C	5/02	B 0 5 D	1/26	Z	4 F 0 4 1
B 0 5 D	1/26		3/00	B	4 F 0 4 2
	3/00	G 0 2 B	5/20	1 0 1	
G 0 2 B	5/20	B 0 1 D	35/02	Z	
(72)発明者	富松 伸二	F ターム (参考)	2H048 BA43 BA45 BA47 BA48 BB42		
	滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号東レ株式		4D006 GA02 HA41 JA02C JA14A		
	会社滋賀事業場内		JA14B JA18A JA18B KA12		
(72)発明者	小林 裕史		KA72 KB17 KB30 KE05Q		
	滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号東レ株式		MA03 MA08 MA09 MA22 MB01		
	会社滋賀事業場内		MB16 MC02 MC02X PA01		
			PB13 PC01 PC80		
			4D019 AA03 BA02 BA04 BA05 BB03		
			BB06 BB09 BC15 BD01 CB04		
			4D064 AA40 CD03		
			4D075 AC02 AC84 AC93 AC94 AC95		
			AC96 CA48 DA06 DB07 DB13		
			DB14 DC22 DC24 EA14 EB07		
			EB13 EB22 EB33 EB35 EB38		
			EB39 EC11		
			4F041 AA02 AA05 AB02 BA02 BA31		
			BA34 CA02		
			4F042 AA02 AA10 BA03 BA06 BA08		
			BA12 BA15 CB02 CB11 CB25		